Synthese einiger neuer Glucoside.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LANDWIRTH. BIBL.

Von

Burckhardt Helferich

aus Greifswald in Pommern.

Tag der Promotion: 14. Juni 1911.

243

Referenten:

Professor Dr. **Fischer.**

Professor Dr. **Nernst.**

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke), Berlin N. 24,
Linienstr. 158.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0210

Theoretischer Teil.

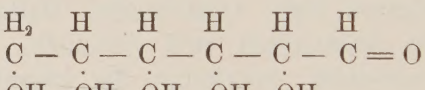
Als Glucoside bezeichnet man Verbindungen, die bei der Behandlung mit Säuren unter Wasseraufnahme in Kohlehydrate und einen oder mehrere organische Bestandteile zerfallen, vor der Hydrolyse aber Fehlingsche Lösung nicht reduzieren. Je nach Art des in ihnen enthaltenen Zuckers unterscheidet man Glucoside im engeren Sinn, Galactoside, Maltoside usw. Als zweiter Bestandteil sind Alkohole, Aldehyde, Säuren, Farbstoffe, überhaupt die verschiedensten Körper der organischen Chemie bekannt.

In der Natur kommen Glucoside besonders in der Pflanzenwelt sehr zahlreich vor. Über ihre Bedeutung für die physiologischen Vorgänge hat man bisher kaum mehr als Vermutungen aussprechen können. Wahrscheinlich sind ihre Aufgaben entsprechend ihrer mannigfaltigen Zusammensetzung sehr verschieden. Von einigen nimmt man an, daß sie für die Pflanze als Reservematerial dienen. Andere sind vielleicht infolge ihrer bakterientötenden und giftigen Eigenschaften Schutzmittel der Pflanze. In der Regel ist zugleich mit jedem Glucosid in demselben Teil der Pflanze, aber in verschiedenen Zellen, ein Enzym vorhanden, das die Fähigkeit besitzt, das betreffende Glucosid zu spalten. Sobald die Zellwand zerstört oder für einen der beiden Körper durchlässig

wird, wird das Glucosid hydrolisiert, und seine Bestandteile werden für die Pflanze verfügbar.

Die Chemie der Glucoside bietet also schon an sich ein weites Feld wichtiger Forschung. Besonderes Interesse gewinnt sie aber noch dadurch, daß die Glucoside in ihrem Aufbau den Polysacchariden sehr nahe stehen. Erst seitdem man in der Glucosidchemie weitergekommen ist, hat man auch nähere Einblicke in die Struktur der Polysaccharide bekommen und ihre Synthese in Angriff nehmen können.

Da die Glucoside unter Wasseraufnahme in ihre Komponenten zerfallen, wurden sie früher als ätherartige Verbindungen der Zucker mit Alkoholen, Phenolen oder ihren Derivaten aufgefaßt. Da man aber nur die Zuckerformel mit einer freien Aldehydgruppe in Betracht zog



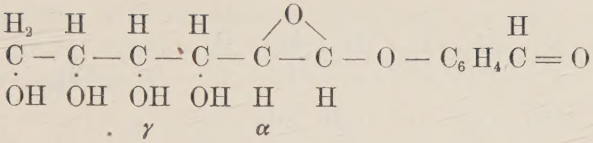
und sich den anderen Bestandteil an eine der fünf Hydroxylgruppen, meistens die endständige, gebunden dachte, so mußte man auch in den Glucosiden eine freie Aldehydgruppe im Zuckerbestandteil annehmen[1]). Dies steht, wie schon Michael[2]) aussprach, in Widerspruch mit der Beständigkeit der Glucoside gegenüber Fehlingscher Lösung. Derselbe Forscher hat daher kurze Zeit nach seiner Synthese des Helicins für dasselbe eine neue Formel vorgeschlagen, die der heute gebräuchlichen schon sehr nahe steht[3]):

---

[1]) Schiff, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 2, 743 (1869) und 12, 2032 (1879).

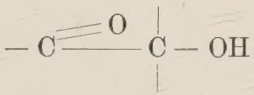
[2]) Am. chem. journ. 1, 305 (1879).

[3]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 14, 2100 (1881) und 15, 1924 1832). Marchlewsk y stellte 10 Jahre später dieselbe Formel auf,



Welche der sekundären Hydroxylgruppen an der Äthylenoxydbindung beteiligt seien, ließ er unentschieden[4]), nachdem Tollens[5]) in seiner Glucoseformel auf die Wahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht hatte, daß es das Hydroxyl des γ-Kohlenstoffatoms sei.

Diese Frage wurde durch Emil Fischer wieder aufgenommen[6]); um zu entscheiden, ob die Gruppe



zur Glucosidbildung ausreiche, behandelte er einen Körper, der diese Gruppe enthielt, das Benzoin, mit methylalkoholischer Salzsäure, eine Methode, mittels der er eine ganze Reihe von Methylglucosiden dargestellt hatte (siehe unten). Das entstandene Methylbenzoin aber zeigte noch Ketoneigenschaften; denn es gab mit Hydroxylamin ein Oxim und unterschied sich dadurch scharf von den Glucosiden, die keine Carbonylgruppe mehr enthalten, da sie mit Phenylhydrazin nicht mehr reagieren. Er stellte daher als wahrscheinlichste Formel für das Methylglucosid folgende auf[7]):

---

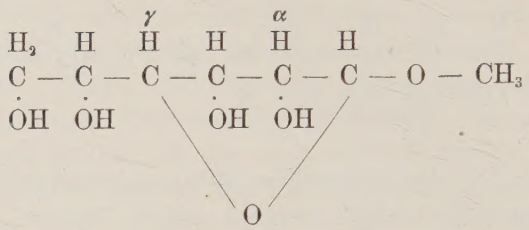
aber ohne auf Michael Bezug zu nehmen. Überhaupt scheinen diese beiden Veröffentlichungen in Vergessenheit geraten zu sein.

[4]) Am. chem. journ. 5, 182 (1883).

[5]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 16, 923 (1883).

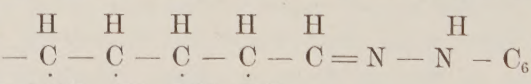
[6]) Ebenda 26, 2400 (1893).

[7]) Chem. Zentralbl. 1893, II, 584.



Damit faßte er die Glucoside als Verbindungen auf, bei denen eine Hydroxylgruppe des betreffenden Alkohols und das Hydroxyl des γ-Kohlenstoffatoms vom Zuckermolekül selbst mit der Aldehydgruppe des Zuckers zu einer acetalartigen Bindung zusammengetreten sind. In guter Übereinstimmung damit stehen die Eigenschaften der Glucoside. Wie die Acetale werden sie durch Säuren leicht gespalten, während sie gegen Alkalien beständig sind.

Zur gleichen Zeit wie Fischer stellte Marchlewsky[8]) dieselbe Glucosidformel auf; doch hielt er es später für wahrscheinlicher[9]), daß nicht das γ-Hydroxyl, sondern das des α-Kohlenstoffatoms in Reaktion getreten sei. Denn es müßten die Glucoside, wenn das α-Hydroxyl in ihnen unverändert wäre, analog der Osazonbildung der Aldosen, doch mit einem Molekül Phenylhydrazin noch in Reaktion treten können. Aber Fischer[10]) machte darauf aufmerksam, daß die Osazonbildung nicht zum Vergleich herangezogen werden kann, denn sie verläuft in drei Phasen. Zuerst bildet sich das Phenylhydrazon:

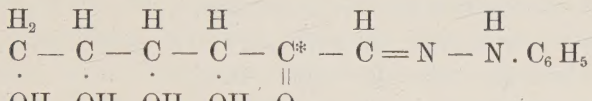


[8]) Journ. chem. soc. London 1893, 1137.

[9]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 26, 2928 (1893).

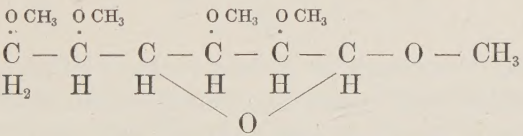
[10]) Ebenda 28, 1147 (1895).

Dieses wird an dem α-Hydroxyl oxydiert, und erst die so entstehende Ketongruppe (in der Formel mit * bezeichnet)

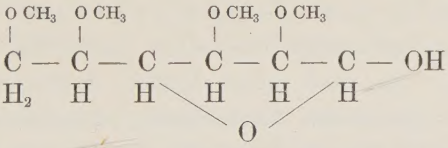


reagiert mit einem weiteren Molekül Phenylhydrazin. Es ist kein Grund vorhanden, in den Glucosiden eine gleiche Oxydierbarkeit des Hydroxyls anzunehmen wie in den Phenylhydrazonen, besonders da bei den Säuren und Alkoholen der Zuckergruppe eine solche auch nicht besteht.

Von Purdie und Irvine[11]) ist noch ein weiterer Beweis für die Lactonformel von Emil Fischer aufgefunden worden. Durch erschöpfende Methylierung des Methylglucosids mit Methyljodid und Silberoxyd stellten sie ein Tetramethyl-methylglucosid dar:



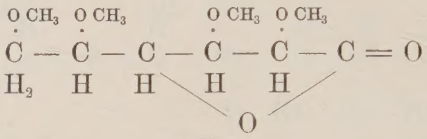
durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhielten sie daraus eine Tetramethylglucose:



— denn die ätherartig gebundenen vier Methylgruppen sind gegen Säuren beständig — und daraus durch Oxydation mit Bromwasser nach Kiliani und Klee-

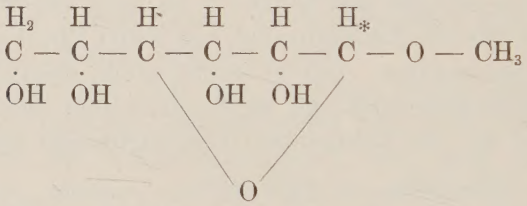
[11]) Journ. chem. soc. London 83, 1021 (1903).

mann[12]) einen Körper, der die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Tetramethylgluconsäure-γ-lactons hatte.



Es kann daher im Methylglucosid keine Hydroxylgruppe vorhanden gewesen sein, denn sie wäre methyliert worden, und das Entstehen eines γ-Lactons wäre nicht möglich.

Eine sehr wichtige Folgerung wurde von Emil Fischer aus seiner Glucosidformel gezogen.



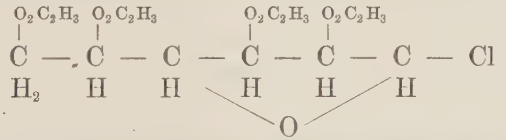
Das ursprüngliche Aldehydkohlenstoffatom (mit * bezeichnet) muß in den Glucosiden asymmetrisch sein. Es müssen also von jedem Zucker sich zwei stereoisomere Reihen von Glucosiden ableiten. Diese theoretische Folgerung, die auch zur Aufklärung der Zucker selbst und ihrer anderen Derivate von großer Bedeutung geworden ist, wird durch die Tatsachen bestätigt. Es sind zwei Methyl-d-glucoside, zwei Methyl-l-glucoside, zwei Methyl-d-galactoside und zwei Methylxyloside bekannt. Sie werden als α- und β-Glucoside unterschieden.

Bei den stereoisomeren Glucosiden der d-Glucose hat Emil Fischer eine sehr nahe Beziehung zwischen

[12]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1298 (1884).

Konfiguration und Enzymspaltung festgestellt[13]); während das α-Methyl-d-glucosid nicht durch Emulsin, wohl aber durch Hefeauszug gespalten wird, wird umgekehrt das β-Methyl-d-glucosid nur durch Emulsin gespalten. Diese Entdeckung gibt in den meisten Fällen eine bequeme Unterscheidungsmethode der beiden Reihen, Mit ihr hat man bei vielen in der Natur aufgefundenen Glucosiden feststellen können, daß sie der β-Reihe angehören.

Die ersten Versuche zur Synthese von Glucosiden[14]) veröffentlichte Schützenberger[15]). Er ließ Saligeninnatrium auf Acetylglucose einwirken, doch erhielt er nur amorphe und schlecht definierte Körper. Die ersten Erfolge bei der Synthese von Glucosiden hatte A. Michael. Auf die von Colley[16]) entdeckte Acetochlorglucose, nach der heutigen Formulierung



ließ er in alkoholischer Lösung Phenolkalium einwirken[17]); es trat Chlorkalium aus, die Acetylgruppen wurden abgespalten, und er erhielt einen kristallisierten Körper, der Fehlingsche Lösung nicht reduzierte und durch Säuren in Glucose und Phenol gespalten wurde, das Phenolglucosid. Auf die gleiche Weise stellte er

---

[13]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 2990 (1894).

[14]) Bei der folgenden kurzen Übersicht über die Synthese von Glucosiden sind die Methoden nicht berücksichtigt, die, von einfachen Glucosiden ausgehend, durch Synthese zu komplizierter zusammengesetzten geführt haben.

[15]) Ann. d. Chem. 160, 95 (1871).

[16]) Ann. de Chim. et de Phys. (II) 21, 363 (1870).

[17]) Am. chem. journ. 1, 305 (1879).

aus Acetochlorglucose und Salicylaldehyd das Helicin dar[18]). Dieses konnte er durch Reduktion mit Natriumamalgam in Salicin überführen. Mit Methylhydrochinonkalium stellte er das Methylarbutin dar. Diese beiden Glucoside, das Salicin und das Methylarbutin, sind bisher die einzigen synthetischen Glucoside, die auch in der Natur aufgefunden sind.

Nach dem von Michael entdeckten Verfahren wurden noch dargestellt von ihm selbst die Glucoside vom Guajakol und Eugenol[19]), von E. Drouin die vom Thymol und α-Naphthol[20]), von Ryan[21]) und seinen Mitarbeitern die vom β-Naphthol, dem o-, m-, p-Kresol und dem Carvacrol, mittels der Acetochlorgalactose das Galactosid des Naphthols.

Wie diese Übersicht zeigt, waren es nur Phenolglucoside, die auf diese Weise dargestellt wurden. Eine Möglichkeit, Alkohole mit Zuckern zu Glucosiden zu vereinigen, fand Emil Fischer[22]). Er ließ auf Gemische beider Komponenten Salzsäure als Kondensationsmittel einwirken. Bei seinen ersten Arbeiten wandte er konzentrierte Säure an; später fand er, daß für die Kondensation nur wenig Salzsäure nötig war, und daß dadurch die Isolierung der Glucoside sehr erleichtert wurde. Statt der Zucker benutzte er in einigen Fällen auch ihre Acetyl- oder Acetohalogenderivate. Nach dieser Methode gelang es ihm in kristallisiertem Zustand zu erhalten: α-Methyl-d-glucosid, β-Methyl-d-glucosid, α-Methyl-l-glucosid,

[18]) Am. chem. journ. 5, 171 (1883.)

[19]) Ebenda 6, 337 (1884).

[20]) Bull. soc. chim. Paris (III) 13,5 (1885).

[21]) Journ. chem. soc. London 75, 1054 (1899) und 79, 704 (1901). — Proc. of the chem. soc. London 17, 90 (1901).

[22]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 26, 2400 (1893); 27, 2478 (1894); 28, 1145 (1895); 29, 2927 (1896).

β-Methyl-l-glucosid, Äthyl-d-glucosid, Methylglucoheptosid, α-Methylgalactosid, β-Methylgalactosid, Äthylgalactosid, Methylrhamnosid, Methylsorbosid, Methylarabinosid, Äthylarabinosid, Benzylarabinosid, α-Methylxylosid, β-Methylxylosid, Methyl-d-mannosid und Methyl-l-mannosid.

Amorphe Produkte erhielt er aus Glucose mit Benzylalkohol, Propylalkohol, Äthylenglykol, Glycerin, Glykolsäure, Milchsäure, Glycerinsäure und Gluconsäure, aus Fructose und Methylalkohol, aus Galactose und Gluconsäure und aus Arabinose und Gluconsäure.

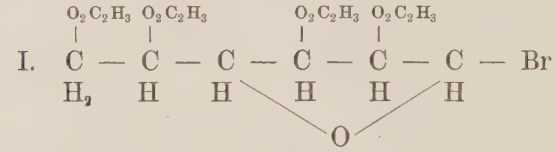
Auf dieselbe Weise stellte er glucosidähnliche Verbindungen der Zucker mit Ketonen[23]) und nach Art der Acetale zusammengesetzte Zuckermerkaptale[24]) dar. Auf seine Veranlassung dehnte Lawrence diese Methode auf das Äthylenmerkaptan und das Trimethylenmerkaptan aus und erhielt auch von diesen die entsprechenden Merkaptale[25]).

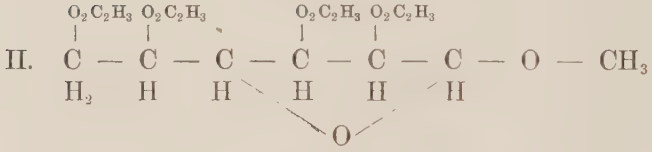
Wenn nun auch mit Hilfe dieser Methode eine ganze Reihe von einfachen Glucosiden in reinem Zustande dargestellt werden konnte, so scheiterte bei den etwas komplizierteren Alkoholen und bei den Oxysäuren die völlige Reinigung. Der Grund dafür liegt wohl hauptsächlich darin, daß bei der Reaktion stets α- und β-Körper nebeneinander entstehen, und das Gemisch der beiden stereoisomeren häufig nicht getrennt werden konnte. Durch die Entdeckung der β-Acetobrom-d-glucose (Formel I) von Königs und Knorr[26]) und ihre Darstellung in reinem Zustand war

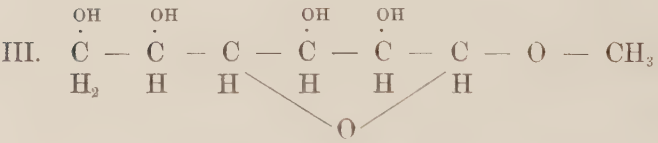
---

[23]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 28, 1162 u. 2496 (1895).
[24]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 27, 673 (1894).
[25]) Ebenda 29, 547 (1896).
[26]) Ebenda 34, 957 (1901).

ein neuer, dem von Michael eingeschlagenen ähnlicher Weg zur Synthese von Glucosiden ermöglicht. Sie erhielten durch Schütteln mit Silbercarbonat in methylalkoholischer Lösung ein Tetracetylmethyl-d-glucosid (Formel II), das sie durch Verseifen in β-Methyl-d-glucosid (Formel III, siehe auch oben) überführen konnten.







Emil Fischer zeigte, daß diese Methode bei Alkoholen einer sehr weitgehenden Anwendung fähig ist. Bei Phenolen und Tiophenolen führt sie in der Weise zum Ziel, daß man die ätherische Lösung von Acetobromglucose mit der wäßrigen Lösung des Phenolalkalisalzes schüttelt und die entstehende Tetraacetylverbindung verseift. Statt der Acetohalogenglucose verwandte er auch die entsprechenden Körper der Galactose, Maltose und Lactose und gelangte so zu Galactosiden, Maltosiden und Lactosiden. Auf diese Weise wurden von ihm und seinen Mitarbeitern folgende neue Glucoside dargestellt:

β-Amylenhydrat-d-glucosid[29]), β-Menthol-d-glucosid[29 32]), β-Borneol-d-glucosid[29]), β-Glykol-d-glucosid[31]), Glucovanillin[29]), identisch mit dem von Tiemann aus Coniferin gewonnenen[33]), β-Thiophenol-d-glucosid[30]), β-Phenolgalactosid[28]), Methylmaltosid[27]), Mentholmaltosid[31]), Phenolmaltosid[28]), Thiophenollactosid[30]).

In der vorliegenden Arbeit wurden nach dem gleichen Verfahren die β-d-Glucoside vom Benzylalkohol, Cyclohexanol, Geraniol, Cetylalkohol und von der Glykolsäure in kristallisiertem Zustande dargestellt, nur wurde statt des bisher angewandten Silbercarbonates Silberoxyd benutzt, das etwas bequemer ist, da kein Druck in der Schüttelflasche entsteht.

Das Benzylglucosid und die Glucosidoglykolsäure waren schon früher von E. Fischer nach seiner alten Methode durch Kondensation mit Salzsäure dargestellt, aber nur amorph erhalten worden (siehe oben).

Das Cetylglucosid ist bemerkenswert als Glucosid eines sehr hochmolekularen Alkohols. Die Glucosidoglykolsäure ist die erste in reinem Zustand dargestellte Glucosidosäure. Zu ihrer Synthese wurde der Glykolsäureäthylester benützt. Das dabei ent-

---

[27]) Emil Fischer und E. F. Armstrong, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 34, 2885 (1901).

[28]) Dieselben, Ebenda 35, 833 u. 3153 (1902.)

[29]) Emil Fischer und Karl Raske, Ebenda 42, 1465 (1909).

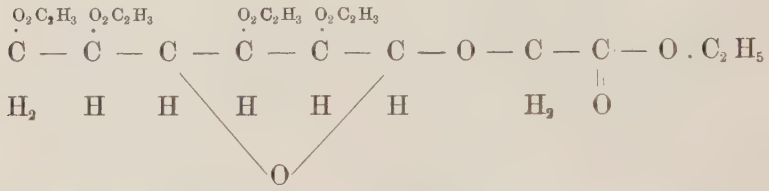
[30]) Emil Fischer und Conrad Delbrück, Ebenda 42, 1476 (1909).

[31]) Emil Fischer und Hans Fischer, Ebenda 43, 2521 (1910).

[32]) Die Synthese von Mentholglucosid und Glucovanillin war ohne Erfolg nach der alten Methode Michaels von Ryan schon versucht worden. Journ. chem. soc. London 75, 1054 (1899).

[33]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 18, 1595 (1885).

stehende Zwischenprodukt, der Tetracetyl-β-d-glucosidoglykolsäureäthylester,



geht beim Verseifen mit alkoholischem Ammoniak in das Amid der Glucosidoglykolsäure über. Vielleicht gelingt es, aus diesem Körper durch Wasserentziehung auch das zugehörige Nitril darzustellen und damit zum ersten Male synthetisch zu einem Glucosid zu gelangen, das bei der Hydrolyse in Glucose, einen Aldehyd — in diesem Fall Formaldehyd — und Blausäure zerfallen würde. Mit Essigsäureanhydrid gelang es nicht, diese Reaktion zu verwirklichen. Es entsteht dabei nur ein Pentacetylderivat des Glucosidoglykolsäureamids.

Die dargestellten Glucoside gehören der β-Reihe an, nach ihrer Synthese aus β-Acetobromglucose. Bei dem Benzylglucosid, Cyclohexanolglucosid, Geraniolglucosid und Glucosidoglykolsäureamid konnte dies durch ihre Spaltbarbeit mit Emulsin bewiesen werden. Das Cetylglucosid und die Glucosidoglykolsäure konnten zwar durch Emulsin nicht gespalten werden; aber bei dem Cetylglucosid ist der Grund dafür wohl in seiner Wasserunlöslichkeit zu suchen und bei der Glucosidoglykolsäure steht der Fall nicht vereinzelt da, daß auf ionisierbare Substanzen Enzyme keine Wirkung ausüben[34]). Da das Amid der Säure wieder durch Emulsin gespalten wird, kann man

[34]) I. H. Kastle, Chem. Zentralbl. 1902, II, 392; siehe aber auch Max Slimmer, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 35, 4160 (1902).

auch die freie Säure ohne Bedenken zur β-Reihe rechnen.

Schließlich wurde noch eine der Acetobromglucose analoge Benzobromglucose dargestellt und durch Überführen in β-Methylglucosid als zur β-Reihe gehörig bestimmt. Vielleicht wird bei Verwendung dieses Körpers zur Glucosidsynthese die Kristallisationsfähigkeit und Reindarstellung der Zwischenprodukte erleichtert und damit in einigen Fällen, in denen der Acetylkörper nicht zum Ziel führte, ein Resultat ermöglicht.

Experimenteller Teil.

Tetracetyl-β-benzyl-d-glucosid.

$C_7H_7 . C_6H_7O_6 . (C_2H_3O)_4$

6 g Acetobromglucose werden in 80 ccm absolutem, über Natrium getrocknetem Äther gelöst, 30 g Benzylalkohol zugegeben und mit 4 g frisch dargestelltem, im Exsikkator sorgfältig getrocknetem Silberoxyd 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Eine abfiltrierte Probe gab dann, mit Wasser und Silbernitrat gekocht, keinen Niederschlag von Bromsilber mehr. Die Lösung wurde durch ein mit Tierkohle gedichtetes Filter filtriert, der Äther verdampft und der überschüssige Benzylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert. Es blieb ein gelblich gefärbtes Öl zurück, das beim Erkalten kristallinisch erstarrte. Ein kleiner Teil war in dem Wasser gelöst und kristallisierte in weißen Nädelchen aus. Das Rohprodukt wurde abgesaugt und aus verdünntem Alkohol (200 ccm gew. Alkohol und 200 ccm Wasser) umkristallisiert und so in langen weißen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Die Ausbeute betrug 3,9 g; aus der Mutterlauge wurden durch Eindampfen noch 0,7 g eines etwas unreineren Produktes gewonnen, im ganzen also 4,6 g oder 72 Proz. der Theorie. Zur Analyse wurde noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,1665 g Substanz: 0,3526 g CO_2; 0,0906 g H_2O.

$C_{21}H_{26}O_{10}$ (438,2): Ber. C 57,51 H 5,98
Gef. C 57,76 H 6,09

Die Drehung wurde in alkoholischer Lösung bestimmt; der geringen Löslichkeit wegen konnte nur eine verdünnte Lösung angewandt werden.

I. 0,1094 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 5,2800 g, $d_4^{22} = 0{,}7945$, Drehung im 2-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 1,63° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = -49{,}51^\circ \ (\pm 0{,}6^\circ).$$

II. 0,0554 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 2,7319 g, $d_D^{20} = 0{,}7943$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 0,80° (± 0,01°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = 49{,}67 \ (\pm 0{,}6^\circ)$$

III. 0,0719 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 3,2126 g d = 0,7957, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 0,86° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -48{,}29^\circ.$$

Der Körper schmilzt bei 96°—101° (korr.). Er ist in Methylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, Benzol, Chloroform sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Äthylalkohol, schwer in Wasser, sehr schwer in Petroläther und Ligroin. Fehlingsche Lösung wird von ihm auch beim Kochen nicht reduziert. Durch längeres Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad wird er gespalten.

β-Benzyl-d-glucosid.

$C_7H_7 . O . C_6H_{11}O_5$

4 g Tetracetylbenzylglucosid wurden mit einer Lösung von 16 g kristallisiertem Barythydrat in 240 ccm Wasser geschüttelt. Schon nach einer Stunde

war die Hauptmenge in Lösung gegangen. Es wurde noch 15 Stunden weitergeschüttelt und dann der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt. Die durch Zentrifugieren und Filtrieren möglichst geklärte Lösung wurde unter vermindertem Druck bei 40°—50° zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mehrfach mit absolutem Alkohol ausgekocht, und die vereinigten alkoholischen Auszüge wurden filtriert und auf dem Wasserbad eingedampft. Es blieb ein schwach gelblich gefärbter Sirup zurück, der nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrte. Das Glucosid wurde aus wenig Essigester umkristallisiert und so in kleinen biegsamen Nädelchen erhalten. Die Ausbeute betrug 2,1 g; aus der Mutterlauge konnten durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther noch 0,3 g erhalten werden, zusammen also 2,4 g oder 97 Proz. der Theorie. Um ein völlig aschefreies Produkt zu erhalten, wurde es mittels des Soxhletapparates aus Äther umkristallisiert.

0,1233 g der im Exsikkator getrockneten Substanz verloren 2,5 mg beim Trocknen über Phosphorsäureanhydrid im Wasserdampf bei 12 mm Druck.

0,1208 g Substanz: 0,2547 g CO_2, 0,0723 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_6$ (270,14): Ber. C 57,75 H 6,72
Gef. C 57,50 H 6,70

Zur optischen Bestimmung wurde eine wässerige Lösung der bei 100° und 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz benützt.

I. 0,1545 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 3,5474 g, $d_4^{20} = 1{,}012$, Drehung bei 20° für Natriumlicht im 1-dm-Rohr 2,45° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -55{,}59° \ (\pm 0{,}4°).$$

II. 0,2273 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 5,2140 g, $d_4^{20} = 1{,}012$, Drehung im 1-dm-Rohr

bei 20° für Natriumlicht 2,46° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -55{,}76^\circ \ (\pm 0{,}4^\circ).$$

Die nicht getrocknete Substanz beginnt gegen 90° zu sintern und ist erst gegen 120° völlig geschmolzen. Die bei 100° und 12 mm Druck über Phosphorsäureanhydrid getrocknete Substanz schmilzt bei 123°—125° (korr.).

Das Glucosid ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich schwer in Essigäther und Aceton, sehr schwer in Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther.

Beim Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt es in langen wasserhaltigen Nadeln zurück.

0,1943 g der lufttrocknen Substanz verloren beim Trocknen über Phosphorsäureanhydrid bei 15 mm Druck im Wasserdampf 0,0053 g, während sich für $^1/_2$ Mol. Kristallwasser 0,0062 berechnet.

Aus wenig Essigäther kristallisiert die Substanz in feinen wasserhaltigen Nädelchen. Aus der kalten Lösung in Essigäther fällt das reine Glucosid durch Petroläther sofort kristallinisch, das unreine erst ölig und erstarrt dann. Es ist geruchlos und schmeckt stark bitter.

Fehlingsche Lösung wird durch das Glucosid nicht reduziert. Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird es beim Kochen sehr rasch hydrolysiert. Auch durch Emulsin wird es leicht gespalten. 0,3004 g Substanz wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 0,15 g Emulsin (käuflichem) versetzt und 24 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Die Flüssigkeit roch deutlich nach Benzylalkohol, und nach dem Ausfällen der Proteine mit Natriumacetat ergab die Titration mit Fehlingscher Lösung 0,160 g Traubenzucker, während 0,200 g hätten entstehen können.

Von dem Glucosid waren also 80 Proz. gespalten. Eine Vergleichsprobe ohne Emulsin zeigte bei der gleichen Behandlung keine Hydrolyse.

Aus der Tetracetylverbindung kann das Glucosid auch durch Verseifung mit Ammoniak erhalten werden. 1 g Tetracetylkörper wurde mit 65 ccm einer 2,5-prozentigen Ammoniaklösung geschüttelt. Da nur sehr langsam Lösung erfolgte, wurden noch 20 ccm Alkohol zugegeben. Nach zehnstündigem Schütteln wurde die nun fast klare Lösung filtriert und im Vakuum eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wurde mit Essigester ausgezogen und die Lösung auf dem Wasserbad stark eingeengt. Beim Erkalten schieden sich 0,23 g des Glucosids in feinen Nädelchen aus. Aus der Mutterlauge konnte nichts mehr gewonnen werden. Der getrocknete Körper zeigte die gleiche Drehung wie der mit Barytverseifung erhaltene:

$$[\alpha]_D^{20} = -55{,}44^0\ (\pm 0{,}8^0)\,.$$

Tetracetyl-β-cyclohexanol-d-glucosid.

$C_6H_{11} \cdot C_6H_7O_6 \cdot (C_2H_3O)_4$

Auf dieselbe Weise wie bei dem Tetracetylbenzylglucosid wurden aus 6 g Acetobromglucose, 20 g trockenem Cyclohexanol und 3 g Silberoxyd 5,2 g Rohprodukt erhalten. Nach einmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol (100 ccm gew. Alkohol, 300 ccm Wasser) betrug die Ausbeute an reinem Tetracetylcyclohexanolglucosid 4,1 g oder 65 Proz. der Theorie, in langen, seideglänzenden Nadeln. Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde noch zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,1715 g Substanz: 0,3486 g CO_2, 0,1080 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_{10}$ (430,23): Ber. C 55,78 H 7,03
Gef. C 55,44 H 7,05

Zur optischen Bestimmung diente eine Lösung in absolutem Alkohol.

I. 0,1297 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 5,6072 g, d_4^{21} = 0,7939, Drehung bei 21° für Natriumlicht im 2-dm-Rohr 1,08° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{21} = -29{,}41^\circ \ (\pm 0{,}5^\circ).$$

II. 0,1193 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 5,7458 g, d_4^{22} = 0,7936, Drehung im 2-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 0,98° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = -29{,}74^\circ \ (\pm 0{,}5^\circ).$$

Die Substanz schmilzt bei 120°—121° (korr.). Sie ist in Chloroform, Benzol, Äther, Essigäther, Methylalkohol und heißem Äthylalkohol sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Äthylalkohol, sehr schwer in Wasser und unlöslich in Petroläther. Sie reduziert Fehlingsche Lösung erst nach einstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

β-Cyclohexanol-d-glucosid.

$C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{11}O_5$

Die Verseifung erfolgte auf die gleiche Weise wie bei dem Benzylglucosid. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Auszüge blieb ein schwach gelb gefärbter Sirup zurück, der nach 24 Stunden schöne, sternförmig angeordnete Nadeln abzuscheiden begann und nach 48 Stunden völlig erstarrt war. Das so gewonnene Glucosid enthält stets noch etwas Barium, von dem es durch Umkristallisieren nicht

getrennt werden kann. Es wurde daher in wenig Wasser gelöst und mit 0,7 ccm einer 10prozentigen Ammonsulfatlösung versetzt. Die vom Bariumsulfat abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und mit Essigäther ausgezogen. Beim Erkalten kristallisierte nach dem Impfen das reine Glucosid in zu dicken Krusten vereinigten Nädelchen aus. Die Ausbeute an reinem aschefreiem Produkt betrug aus 4,5 g Tetracetylverbindung 2,45 g; aus der Mutterlauge konnte durch Eindampfen noch 0,1 g erhalten werden, zusammen 2,55 g oder 93 Proz. der Theorie. Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde noch einmal aus Benzol (auf 1 g Glucosid etwa 300 ccm) umkristallisiert und im Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

Bei zweistündigem Trocknen über Phosphorpentoxyd bei 12 mm Druck im Wasserdampf nahmen 0,1683 g um 0,5 mg ab.

0,1678 g Substanz: 0,3388 g CO_2, 0,1269 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_6$ (262,18):	Ber.	C 54,92	H 8,46
	Gef.	C 55,06	H 8,46

Zur optischen Bestimmung wurde eine wässerige Lösung der bei 100° wie zur Analyse getrockneten Substanz benützt.

I. 0,2323 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 2,3711 g, $d_4^{20} = 1{,}025$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 4,16° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -41{,}43^\circ \ (\pm 0{,}2^\circ).$$

II. 0,2230 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 2,3026 g, $d_4^{20} = 1{,}024$, Drehung bei 20° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 4,12° (± 0,03°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -41{,}55^\circ \ (\pm 0{,}3^\circ).$$

III. 0,2038 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 2,0285 g, $d_4^{20} = 1{,}026$, Drehung im $^1/_2$-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 2,12° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -41{,}13°.$$

Das getrocknete Glucosid schmilzt bei 133°—137° (korr.) nach geringem Sintern. Es ist in Wasser, Alkohol und Aceton sehr leicht löslich, nacheinander schwerer in Chloroform, Essigester und Benzol, sehr schwer in Äther, so gut wie unlöslich in Petroläther. Es ist geruchlos und schmeckt sehr bitter. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird es leicht hydrolysiert. Ebenso wird es durch Emulsin gespalten.

0,3263 g des Glucosids wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 0,16 g Emulsin 24 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Die Flüssigkeit roch deutlich nach Cyclohexanol, und nach dem Ausfällen der Proteine mit Natriumacetat wurden durch Titration mit Fehlingscher Lösung 0,158 g Traubenzucker festgestellt, während 0,2242 g hätten entstehen können. Es waren also 70 Proz. des Glucosids hydrolysiert. Bei einer Kontrollprobe ohne Emulsin blieb das Glucosid unverändert.

Tetracetyl-β-geraniol-d-glucosid.

$C_{10}H_{17} \cdot C_6H_7O_6 \cdot (C_2H_3O)_4$

Wie bei der Darstellung der oben beschriebenen Tetracetylkörper wurden Geraniol und Acetobromglucose in Äther mit Silberoxyd geschüttelt und das überschüssige Geraniol mit Wasserdampf abgeblasen. Da das zurückbleibende Öl nicht kristallisierte und noch schwach nach Geraniol roch, wurde es nach dem Abgießen des überstehenden Wassers nochmals

2 Stunden lang mit Wasserdampf behandelt. Nach vierzehntägigem Stehen im Eisschrank wurde der Sirup fest und kristallinisch. Aus verdünntem Alkohol konnte er umkristallisiert werden. Die so erhaltenen Kristalle wurden bei den nachfolgenden Versuchen zum Impfen benützt. Es war dann nur nötig, einmal das Geraniol mit Wasserdampf abzudestillieren, das aus 18 g Geraniol und 6 g Acetobromglucose erhaltene Öl wurde nach dem Impfen nach dreitägigem Stehen im Eisschrank fest. Die schwachgelbe Masse wurde in 40 ccm Alkohol gelöst und mit etwa 120 ccm Wasser versetzt. Beim Erkalten fiel das Tetracetylgeraniolglucosid erst ölig aus und kristallisierte nach dem Impfen beim Stehen im Eisschrank langsam in weißen Nädelchen. Die Ausbeute betrug 4,1 g oder 58 Proz. der Theorie. Da das Tetracetylgeraniolglucosid in Berührung mit Wasser schon gegen 20° schmilzt, so mußte das Abfiltrieren und Trocknen in einem kühlen Raum vorgenommen werden. Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde noch zweimal ebenso aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,1980 g Substanz: 0,4309 g CO_2, 0,1335 g H_2O.

$C_{24}H_{36}O_{10}$ (484,29): Ber. C 59,47 H 7,49
Gef. C 59,35 H 7,55

Zur optischen Bestimmung diente eine Lösung in absolutem Alkohol.

I. 0,1349 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 5,6725 g, $d_4^{22} = 0{,}7935$, Drehung im 2-dm-Rohr bei 22° und Natriumlicht 0,95° (± 0,01°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = -25{,}17^\circ \ (\pm 0{,}25^\circ).$$

II. 0,1315 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 5,5775 g, $d_4^{22} = 0{,}7937$, Drehung im 2-dm-Rohr bei 22° für Natriumlicht 0,94° (± 0,01°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = -25{,}12^0 \ (\pm 0{,}25^0).$$

Das Tetracetylgeraniolglucosid ist in reinem Zustand weiß und geruchlos. Es schmilzt bei 29°—30° zu einer farblosen Flüssigkeit. Es ist in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Äther, Essigester, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, schwer in Wasser, außerordentlich schwer in Petroläther. Fehlingsche Lösung wird erst nach einstündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme reduziert.

β-Geraniol-d-glucosid.

$C_{10}H_{17}.O.C_6H_{11}O_5$

Zur Verseifung wurden 4,1 g Tetracetylverbindung mit einer Lösung von 16 g Barythydrat in 240 ccm Wasser bei etwa 20° geschüttelt. Da die Verbindung nur sehr langsam in Lösung ging, so wurden noch 80 ccm Alkohol zugegeben. Dann war nach fünfzehnstündigem Schütteln fast alles in Lösung gegangen. Das Glucosid wurde auf die gleiche Weise wie das Cyclohexanolglucosid isoliert, mit Ammonsulfat von dem geringen Bariumgehalt befreit und aus Essigäther umkristallisiert. Beim Impfen und Abkühlen in einer Kältemischung kristallisierten 1,9 g reines Glucosid in zentimeterlangen feinen, wasserhaltigen Nadeln aus. Aus der Mutterlauge konnten mit Petroläther noch 0,3 g gefällt werden. Die Ausbeute betrug also 2,2 g oder 82 Proz. der Theorie.

Zur Analyse wurde noch einmal aus Essigäther umkristallisiert und erst im Vakuumexsikkator, dann

im Acetondampf bei 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dabei sinterte die Substanz stark zusammen. 0,1772 g Substanz nahmen um 5 mg ab.

0,1722 g Substanz: 0,3811 g CO_2, 0,1377 g H_2O.

$C_{16}H_{28}O_6$ (316,22): Ber. C 60,72 H 8,92
Gef. C 60,36 H 8,96

Die Lufttrockene Substanz gab folgende Zahlen:

0,1937 g Substanz: 0,4057 g CO_2, 0,1573 g H_2O.

$C_{16}H_{28}O_6 . H_2O$ (334,24): Ber. C 57,44, H 9,05
Gef. C 57,12, H 9,09

Zur optischen Bestimmung wurde die wässerige Lösung der im Ätherdampf bei 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrockneten Substanz benützt.

I. 0,1640 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 2,1572 g, $d_4^{27} = 1{,}010$, Drehung bei 27° im 1-dm-Rohr für Natriumlicht 2,86° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{27} = -37{,}25° \ (\pm 0{,}2°).$$

II. 0,1480 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 1,9550 g, $d_4^{25} = 1{,}010$, Drehung bei 25° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 2,88° (± 0,03°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{25} = -37{,}67° \ (\pm 0{,}3°).$$

III. 0,2956 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 3,2895 g, d = 1,013, Drehung bei 20° für Natriumlicht im 1-dm-Rohr 3,47° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -38{,}12°.$$

Das Geraniolglucosid ist geruchlos und schmeckt sehr bitter. Getrocknet, ist es ziemlich hygroskopisch und schmilzt gegen 58° zu einem dicken Sirup. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung bleibt es in schönen wasserhaltigen Nadeln zurück.

0,1929 g der lufttrocknen Substanz verloren beim Trocknen im Ätherdampf bei 12 mm Druck über Phosphorpentoxyd 0,0093 g. 0,1937 g Substanz, ebenso getrocknet, verloren 0,0098 g. Für 1 Mol. Wasser berechnet sich beide Male 0,0104 g.

Das Glucosid ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol sehr leicht löslich, nacheinander schwerer in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester, sehr schwer in Äther und Petroläther. Durch Wasser oder Fehlingsche Lösung wird es auch beim Kochen nicht gespalten. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird es sehr rasch hydrolysiert, ebenso durch Emulsin.

0,309 g Substanz wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 0,15 g Emulsin 24 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Durch Titration mit Fehlingscher Lösung wurden nach dem Ausfällen der Eiweißkörper mit Natriumacetat 0,165 g Traubenzucker festgestellt. Da 0,176 g hätten entstehen können, waren 94 Proz. des Glucosids gespalten.

Tetracetyl-β-cetyl-d-glucosid.

$C_{16}H_{33} . O . C_6H_7O_5 . (C_2H_3O)_4$

Es wurden 10 g Acetobromglucose mit der gleichen Menge Cetylalkohol in 100 ccm Äther gelöst und mit 5 g frisch dargestelltem, trocknem Silberoxyd 4 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Filtrieren durch ein mit Kieselgur gedichtetes Filter wurde der Äther verdampft. Das zurückbleibende Öl erstarrte beim Abkühlen. Es wurde zerkleinert, mit Wasser angerührt und abgepreßt, und dies so oft wiederholt, bis das Produkt Fehlingsche Lösung beim Kochen nicht mehr reduzierte. Der überschüssige Cetylalkohol wurde mit Wasserdampf abgetrieben. Da er nur sehr langsam über-

geht, mußte die Destillation 24 Stunden lang fortgesetzt werden (etwa 30 l Destillat), bis nur noch sehr wenig Alkohol überging. Das zurückbleibende, gelbbraun gefärbte Öl erstarrte beim Erkalten langsam. Es wurde durch Ausschütteln mit Äther von dem Wasser getrennt, da es sich nur schlecht abfiltrieren ließ. Beim Verdampfen des Äthers blieb das Tetracetylcetylglucosid ölig zurück und erstarrte beim Erkalten. Durch viermaliges Umkristallisieren aus etwa je 30 ccm Methylalkohol wurde es, von dem noch beigemengten Cetylalkohol befreit, in seideglänzenden brüchigen Nadeln erhalten. Die sehr wechselnde Ausbeute betrug im günstigsten Falle 4,6 g oder 32 Proz. der Theorie.

Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde es im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,2031 g Substanz: 0,4702 g CO_2, 0,1682 g H_2O.

$C_{30}H_{52}O_{10}$ (572,42): Ber. C 62,89 H 9,16
Gef. C 63,14 H 9,27

Die Drehung wurde in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.

I. 0,0871 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 4,7006 g, $d_4^{20} = 0{,}7947$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° und Natriumlicht 0,29° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -19{,}69^\circ \ (\pm 1{,}3^\circ).$$

II. 0,1075 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 6,4994 g, $d_4^{20} = 0{,}7905$, Drehung bei 20° für Natriumlicht im 2-dm-Rohr 0,52° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -19{,}88^\circ \ (\pm 0{,}7^\circ).$$

III. 0,0540 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 2,6222 g, d = 0,7936, Drehung bei 19° für Natriumlicht im 1-dm-Rohr — 0,33. Mithin

$$[\alpha]_D^{19} = -20{,}19^\circ \ (\pm 0{,}6^\circ).$$

Das Tetracetylcetylglucosid schmilzt nach geringem Sintern von 63° an bei 71°—73° (korr.). Es ist in Äthylalkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigäther, Benzol sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Methylalkohol und Petroläther, leicht in heißem.

Durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wird es seiner Unlöslichkeit in Wasser wegen nicht angegriffen. Nach einstündigem Kochen in Eisessig mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure reduziert es stark Fehlingsche Lösung.

β-Cetyl-d-glucosid.

$C_{16}H_{33}.O.C_6H_{11}O_5$

1,5 g Tetracetylverbindung wurden in 80 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, 3,5 ccm einer 10 proz. Natronlauge zugegeben und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurden 400 ccm Wasser zugegeben. Dabei fiel das Glucosid in sehr fein verteilter, schlecht filtrierbarer Form aus. Die Flüssigkeit wurde daher zentrifugiert und das nun zusammengeballte Glucosid abfiltriert, mit Wasser gewaschen, um das Alkali zu entfernen, im Vakuumexsikkator getrocknet und aus sehr wenig Essigäther (5 ccm) umkristallisiert. Beim Abkühlen in einer Kältemischung scheidet sich etwa 1 g oder 94 Proz. der Theorie in kleinen biegsamen Nädelchen aus. Um es völlig zu reinigen, wurde es in 250 ccm Äther durch längeres Kochen am Rückflußkühler gelöst. Nach dem Erkalten kristallisierte das Glucosid in glänzenden, dendritenförmig verwachsenen Nadeln aus. Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde es im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1499 g Substanz: 0,3571 g CO_2, 0,1475 g H_2O.

$C_{22}H_{44}O_6$ (404,35): Ber. C 65,29 H 10,97
Gef. C 64,97 H 11,01

Die Drehung wurde in alkoholischer Lösung bestimmt.

I. 0,2142 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 5,6301 g, $d_4^{24} = 0{,}7937$, Drehung im 2-dm-Rohr bei 24° für Natriumlicht 1,33° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{24} = -22{,}02^\circ \ (\pm 0{,}3^\circ).$$

II. 0,0416 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 1,2069 g, $d_4^{20} = 0{,}8054$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 0,61° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -21{,}97^\circ \ (\pm 0{,}7^\circ).$$

III. 0,0810 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 2,4745 g, d = 0,7964, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 0,56° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -21{,}48^\circ.$$

Das Cetylglucosid ist eine geschmacklose, weiße, wachsartige Substanz. Es hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Gegen 78° beginnt es zu sintern. Bei etwa 110° schmilzt es zu durchsichtigen Tröpfchen, die gegen 145° zu einer farblosen Flüssigkeit mit deutlichem Meniskus zusammenfließen.

Es ist in Benzol, Chloroform, Alkohol sehr leicht löslich, etwas schwerer in Essigäther, noch schwerer in Äther. In Wasser und Petroläther ist es so gut wie unlöslich. Von Fehlingscher Lösung, von verdünnten Mineralsäuren und von Emulsin wird es infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser nicht angegriffen. In Eisessig mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad eine Stunde lang erwärmt, wird es hydrolysiert; Fehlingsche Lösung wird dann stark reduziert.

Tetracetyl-β-d-glucosidoglykolsäureäthylester.

$(C_2H_3O)_4 . C_6H_7O_5 . O . C_2 . H_2O_2C_2H_5$

65 g Acetobromglucose wurden mit 100 g Glykolsäureäthylester[1]) übergossen, dabei ging die Hauptmenge in Lösung, und zu dieser Mischung unter Umschütteln und Kühlen mit Eis 32 g frisch gefälltes trockenes Silberoxyd in mehreren Portionen zugegeben. Nach etwa 10 Minuten, als die Flüssigkeit sich nicht mehr erwärmte, wurde noch 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die bromfreie Lösung wurde filtriert und das Filtrat mit etwa der dreifachen Menge Wasser versetzt. Dabei fiel der Tetracetylglucosidoglykolsäureäthylester als Öl aus, das im Eisschrank nach einer Stunde kristallinisch zu erstarren begann. Der Silberrückstand wurde dreimal mit je 20 ccm heißem absolutem Alkohol ausgezogen und durch Fällen der vereinigten Auszüge mit 180 ccm Wasser eine zweite Portion Ester erhalten. Die Niederschläge wurden nach 24stündigem Stehen in Eis abgesaugt und zusammen in 150 ccm Alkohol gelöst. Nach eintägigem Stehen in Eis war der Ester in weißen Nadeln auskristallisiert. Die Ausbeute betrug 37 g; aus der Mutterlauge konnten durch Fällen mit Wasser (300 ccm) noch 4 g erhalten werden, zusammen 41 g oder etwa 60 Proz. der Theorie.

Zur Analyse und optischen Bestimmung wurden 2 g noch zweimal aus je 5 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert und im Vakuumexsikkator getrocknet.

[1]) Der Ester wurde durch sechsstündiges Kochen von Glykolsäure in der dreifachen Menge alkoholischer Schwefelsäure von 10 Proz. dargestellt und dann nach E. Fischer und A. Speier, Ber. 28, 3256 (1895), isoliert.

0,1825 g Substanz: 0,3323 g CO_2, 0,0996 g H_2O.

$C_{18}H_{26}O_{12}$ (434,21): Ber. C 49,75 H 6,04
Gef. C 49,66 H 6,11

Die Drehung wurde in alkoholischer Lösung bestimmt.

I. 0,1308 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 5,5634 g, $d_4^{24} = 0{,}7934$, Drehung im 2-dm-Rohr bei 24° für Natriumlicht 1,49° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{24} = -39{,}94^\circ \ (\pm 0{,}5^\circ).$$

II. 0,1272 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 5,6408 g, $d_4^{23} = 0{,}7940$, Drehung bei 23° für Natriumlicht im 2-dm-Rohr 1,44° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{23} = -40{,}21^\circ \ (\pm 0{,}5^\circ).$$

III. 0,0657 g Substanz (aus Amylalkohol umkristallisiert), Gesamtgewicht der Lösung in absolutem Alkohol 2,8325 g, d = 0,7960, Drehung im 1-dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 0,75° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -40{,}62^\circ.$$

Die reine Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 83°—84° (korr.). Zur Darstellung der freien Säure wurden auch tiefer schmelzende Produkte, die man zunächst, nach einmaligem Umkristallisieren erhält, verwandt.

Der Körper ist in Methylalkohol, heißem Äthylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, Chloroform sehr leicht löslich, etwas schwerer in kaltem Äthylalkohol und in Benzol, ziemlich schwer in Wasser, so gut wie unlöslich in Petroläther.

Die wässerige Lösung reagiert nach kurzem Kochen sauer. Nach einstündigem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird Fehlingsche Lösung stark reduziert.

β-d-Glucosidoglykolsäure.

$C_6H_{11}O_5 . O . CH_2 COOH$

Es wurden 4 g Tetracetylester mit 300 ccm $^1/_5$ n.-Barytwasser 20 Stunden geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war; dann wurde der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und die stark saure Lösung, nachdem sie durch Zentrifugieren möglichst geklärt war, bei 40—50° unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde viermal mit je 10 ccm kaltem Methylalkohol ausgeschüttelt und dann noch dreimal mit je 15 ccm Methylalkohol ausgekocht. Die vereinigten ersten Auszüge (40 ccm) wurden nach dem Filtrieren mit 150 ccm absolutem Äther versetzt. Dabei fiel ein geringer flockiger, amorpher Niederschlag. Er wurde abfiltriert und das Filtrat mit weiteren 300 ccm Äther versetzt; dabei fiel die Glucosidoglykolsäure als weißes Öl aus, das sich beim Schütteln nicht zusammenballte. Nach dreitägigem Stehen im Eisschrank hatte sie sich in Form von kleinen, derben, zu Drusen vereinigten Blättchen an der Gefäßwand festgesetzt. Sie wurde abgesaugt und mit absolutem Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 1,35 g; aus den heißen Methylalkoholauszügen konnten durch Einengen bei gewöhnlicher Temperatur und Fällen mit Äther noch 0,2 g eines etwas unreineren Produktes gewonnen werden, zusammen also 1,55 g oder 71 Proz. der Theorie.

Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde im Vakuumexsikkator über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0,1559 g Substanz: 0,2288 g CO_2, 0,0854 g H_2O.

$C_8H_{14}O_8$ (238,11):	Ber.	C 40,32	H 5,93
	Gef.	C 40,03	H 6,13

Die Drehung wurde in wässeriger Lösung bestimmt.

I. 0,1683 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 1,8733 g, $d_4^{21} = 1{,}032$, Drehung bei 21° im 1-dm-Rohr für Natriumlicht 4,09° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{24} = -44{,}11^\circ \ (\pm 0{,}2^\circ).$$

II. 0,1418 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 1,5652 g, $d_4^{21} = 1{,}031$, Drehung für Natriumlicht bei 21° im 1-dm-Rohr 4,09° nach links (± 0,02°). Mithin

$$[\alpha]_D^{21} = -43{,}79^\circ \ (\pm 0{,}2^\circ).$$

Die Glucosidoglykolsäure schmilzt bei 165°—167° (korr.) zu einer mit Luftbläschen durchsetzten Flüssigkeit. Sie schmeckt ziemlich stark sauer, etwa wie Äpfelsäure. Die wässerige Lösung rötet blaues Lackmuspapier und bläut Kongopapier.

Die Säure ist in Wasser sehr leicht löslich. Von heißem Methylalkohol wird sie ziemlich rasch gelöst, sehr viel schwerer schon von Äthylalkohol. In den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie sehr schwer bis unlöslich.

Die konzentrierte wässerige Lösung wird durch eine zehnprozentige Lösung von doppeltbasischem Bleiacetat nicht gefällt.

Die Säure reduziert auch beim Kochen Fehlingsche Lösung nicht. Durch einstündiges Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad tritt Hydrolyse ein. Von Emulsin wird weder die freie Säure noch ihr Calciumsatz (s. u.) angegriffen. Selbst nach achttägigem Aufbewahren mit der doppelten Menge Emulsin, käuflichem sowohl wie aus Aprikosenkernen hergestelltem[2]), im Brutraum konnte keine Spaltung festgestellt werden.

[2]) Bertrand und Compton, Bull. de la Soc. de Chim. de Paris (4) VII—VIII, no. 22, S. 996 f (1910).

Die bisher untersuchten Salze sind alle in Wasser leicht löslich. Die wässerige Lösung der Säure löst Calciumcarbonat beim Schütteln in der Kälte auf. Nach dem Filtrieren und Verdunsten bleibt das Calciumsalz in amorphen glasigen Krusten zurück. Es wurde in Alkoholdampf bei 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,0663 g Substanz: 0,0076 g CaO und 0,1068 g Substanz: 0,0123 g CaO.

$(C_8H_{13}O_8)_2Ca$ (514,30): Ber. Ca 7,80
Gef. Ca 8,19; 8,23

Auf die gleiche Weise wurde das Zinksalz, das Bariumsalz, das Bleisalz und das Quecksilbersalz, alle in amorphem Zustand, dargestellt.

Kristallisiert wurde bisher nur das Natriumsalz erhalten. 0,5 g Säure wurden in 10 ccm Methylalkohol heiß gelöst und mit methylalkoholischer Natronlauge tropfenweise versetzt bis zur schwachen alkalischen Reaktion. Der dabei entstehende geringe Niederschlag wurde abfiltriert. Im Filtrat hatten sich nach 24 Stunden Stehen im Eisschrank mikroskopische Blättchen, zu kugeligen Aggregaten vereinigt, abgeschieden. Die Ausbeute betrug 0,3 g. Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen bei gewöhnlicher Temperatur unter vermindertem Druck noch 0,05 g gewonnen werden. Zur Analyse wurde im Alkoholdampf bei 15 mm Druck über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0,1482 g Substanz: 0,0401 g Na_2SO_4.

$C_8H_{13}O_8Na$ (260,10): Ber. Na 8,84
Gef. Na 8,76

Die wässerige Lösung des Salzes reagiert neutral.

β-d-Glucosidoglykolsäureamid.

$C_6H_{11}O_5 . O . C_2H_2ONH_2$

Es wurden 12 g Tetracetylglucosidoglykolsäureäthylester in 18 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung, unter Kühlung mit einer Kältemischung, mit Ammoniakgas gesättigt. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank wurde die Flüssigkeit im Vakuum bis zur Sirupdicke eingedampft und der Rückstand in 30 ccm heißem absolutem Alkohol schnell, weil die Kristallisation manchmal schon im Kolben beginnt, gelöst. Beim Reiben begann das Glucosid bald, sich in kleinen zu Krusten vereinigten Drusen abzusetzen. Nach 12 Stunden wurde der Niederschlag abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 5,4 g oder 82 Proz. der Theorie.

Zur Analyse wurden 1,8 g aus 100 ccm absolutem Alkohol umkristallisiert und so in kleinen, zum Teil schön ausgebildeten, sechsseitigen Prismen erhalten. Sie wurden im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,1588 g Substanz: 0,2341 g CO_2 und 0,0944 g H_2O. 0,1664 g Substanz: 8,1 ccm Stickstoff bei 12,5° und 752 mm Druck.

$C_8H_{15}O_7N$ (237,13): Ber. C 40,48 H 6,38 N 5,91
Gef. C 40,21 H 6,65 N 5,70

Das Drehungsvermögen wurde in wässeriger Lösung bestimmt.

I. (Analysensubstanz) 0,2111 g, Gesamtgewicht der Lösung 2,0995 g, $d_4^{18} = 1{,}034$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht 4,45° (± 0,03°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{18} = -42{,}80^\circ \ (\pm 0{,}3^\circ).$$

II. (Noch einmal aus Alkohol umkristallisiert) 0,1252 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 1,2751,

$d_4^{18} = 1{,}034$, Drehung im 1-dm-Rohr bei 18° für Natriumlicht 4,39° (± 0,02°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{18} = -43{,}24° \ (\pm 0{,}2°).$$

Das Amid schmilzt nach geringem Sintern von 162° an bei 167° (korr.). Es schmeckt süß mit bitterem Nachgeschmack. In Wasser ist es sehr leicht löslich, in Methylalkohol ziemlich leicht, in Äthylalkohol schwer, in den anderen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer bis unlöslich.

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird der Körper gespalten. Auch durch Emulsin wird er ziemlich rasch angegriffen.

0,1418 g Substanz wurden in 5 ccm Wasser gelöst und mit 0,1 g Emulsin (käufl.) 24 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Nach dem Ausfällen der Proteine mit Natriumacetat ergab die Titration mit Fehlingscher Lösung 0,075 g Traubenzucker. Da 0,1077 g hätten entstehen können, waren etwa 70 Proz. des Glucosids gespalten.

Pentacetyl-β-d-glucosidoglykolsäureamid.

$(C_2H_3O)_5 . C_6H_7O_6 . C_2H_3ON$

3 g Glucosidoglykolsäureamid wurden mit 60 ccm frisch destilliertem Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vakuum bei 70°—80° möglichst verdampft, der sirupöse Rückstand mit 90 ccm absolutem Äther durch kurzes Kochen aufgenommen und die trübe, schwach gelbe Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, in den Eisschrank gestellt. Nach 24 Stunden hatten sich kleine Nadeln in kugeligen Aggregaten an den Wänden festgesetzt. Sie wurden abfiltriert

und aus 15 ccm Methylalkohol umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 1,3 g. Die ätherische Mutterlauge wurde auf dem Wasserbad verdampft, der zurückbleibende gelbe Sirup mit 50 ccm Äther übergossen und in den Eisschrank gestellt. Nach 3 Tagen konnte so noch 1 g allerdings ziemlich unreinen Produktes gewonnen werden. Die Gesamtausbeute betrug also 2,3 g oder etwa 41 Proz. der Theorie.

Zur Analyse wurde das Amid noch fünfmal aus Methylalkohol umkristallisiert und so in rein weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 146°—149° (korr.) erhalten.

0,1710 g Substanz: 0,3029 g CO_2 und 0,889 g H_2O. 0,1865 g Substanz: 4,8 ccm Stickstoff bei 19° und 752 mm. 0,2000 g Substanz: 5,2 ccm Stickstoff bei 17° und 768 mm.

$C_{18}H_{25}O_{12}N$ (447,21):	Ber.	C 48,30	H 5,64	N 3,13
	Gef.	C 48,31	H 5,82	N 2,94
				N 3,06

Der Körper ist sehr leicht löslich in Essigester und Chloroform, etwas schwerer in Äthyl-, Methylalkohol und Benzol, schwer in Äther und sehr schwer in Petroläther und Ligroin. In kaltem Wasser ist er nur wenig löslich, durch heißes wird er ziemlich rasch zerstört.

Pentabenzoylglucose.

Der Körper wurde in der Hauptsache nach Panormoff[3]) dargestellt, doch sind die, wie bei der Pentacetylglucose, möglichen Isomerieverhältnisse noch gar nicht aufgeklärt und das Endprodukt wahrschein-

[3]) Chem. Zentralbl. 1891, II, 853.

lich sehr von kleinen Unterschieden in der Darstellung abhängig. Es ist daher wohl nicht überflüssig, die Arbeitsweise genau anzugeben.

Es wurden 16 g Glucose in 820 g eiskalter Natronlauge von 20 Proz. gelöst und unter Rühren mittels einer Turbine und Kühlen mit Eis in 20 Minuten 100 g Benzoylchlorid zugetropft. Nach einer halben Stunde weiteren Rührens erstarrte die Flüssigkeit plötzlich zu einem dicken weißen Brei unter starker Erwärmung.

Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit einer Handpresse abgepreßt, mit Wasser zerrieben und wieder abgesaugt. Um noch beigemengte, niedriger benzoylierte Produkte zu entfernen, wurde der Körper mit einem Liter absoluten Alkohols ausgekocht, nach dem Erkalten abgesaugt, aus 75 ccm Essigsäureanhydrid umkristallisiert und nochmals mit einem Liter absoluten Alkohols ausgekocht. Nach dem Erkalten, Absaugen und Trocknen im Dampftrockenschrank betrug die Ausbeute 8 g. Die Eigenschaften stimmen mit den von Skraup[4]) und Kueny[5]) angegebenen überein. Nur der Schmelzpunkt wurde etwas höher gefunden: 186° bis 188° (korr.) nach geringem Sintern.

Die in der Literatur bisher nicht angegebene Drehung wurde in Chloroformlösung bestimmt.

I. 0,2696 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 3,2347 g, $d_4^{19} = 1{,}452$, Drehung bei 19° für Natriumlicht im 1-dm-Rohr 3,07° (± 0,02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{19} = +25{,}37^\circ \ (\pm 0{,}2^\circ).$$

[4]) Monatshefte für Chemie X (1889), 396.
[5]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 14 (1890), 330.

II. 0,2510 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 3,1937 g, $d_4^{20} = 1{,}453$, Drehung für Natriumlicht bei 20° im 1-dm-Rohr 2,90° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +25{,}40^\circ \ (\pm 0{,}2^\circ).$$

β-Benzobrom-d-glucose.

$(C_7H_5O)_4 . Br . C_6H_7O_5$

8 g Pentabenzoylglucose wurden in 120 ccm Eisessig heiß gelöst, die Lösung nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 100 g einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig versetzt und eine Stunde bei etwa 18° stehen gelassen. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde dann in einen Liter eiskalten Wassers gegossen, der entstehende Niederschlag abgesaugt, mit viel kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Um die Benzobromglucose von der Benzoesäure zu befreien, kann man sie aus Ligroin umscheiden (300 ccm auf 8 g). Man erhält so 6 g allerdings amorphes, aber fast reines und zur Weiterverarbeitung brauchbares Produkt. Kristallisiert, in feinen weißen Nädelchen, wurde sie aus Amylalkohol erhalten. Man löst 3 g in 50 ccm Amylalkohol von 80°—90° und kühlt sehr langsam ab. Bei zu raschem Abkühlen fällt der Körper amorph aus und muß durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden.

Zur Analyse und Drehungsbestimmung wurde die einmal aus Ligroin umgeschiedene und die aus Amylalkohol kristallisierte Substanz verwandt.

Der amorphe Körper gab folgende Zahlen:

0,1709 g Substanz: 0,3892 g CO_2, 0,0659 g H_2O.
0,2014 g Substanz: 0,0560 g Ag Br.

$C_{34}H_{27}O_9Br$ (659,145):

Ber. C 61,90 H 4,13 Br 12,13
Gef. C 62,11 H 4,32 Br 11,83

Die kristallisierte Substanz gab folgende Zahlen:

0,1610 g Substanz: 0,3687 g CO_2, 0,0614 g H_2O.
0,1949 g Substanz: 0,0537 g Ag Br.

Gef. C 62,46 H 4,28 Br 11,73

Das Drehungsvermögen wurde in Toluollösung bestimmt.

I. 0,2925 g Substanz (amorph), Gesamtgewicht der Lösung 2,4608 g, $d_4^{20} = 0{,}9051$, Drehung bei 20° für Natriumlicht im 1-dm-Rohr 14,88° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +138{,}31°.$$

II. 0,2166 g Substanz (kristallisiert), Gesamtgewicht der Lösung 1,9385 g, $d_4^{20} = 0{,}9009$, Drehung bei 20° für Natriumlicht im 1-dm-Rohr 14,57° (± 0,03°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +144{,}74° \ (\pm 0{,}3°).$$

III. 0,1841 g Substanz (kristallisiert), Gesamtgewicht der Lösung 1,6914 g, $d_4^{19} = 0{,}9013$, Drehung bei 19° für Natriumlicht im 1-dm-Rohr 14,23°(± 0,03°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +145{,}05° \ (\pm 0{,}3°).$$

Die kristallisierte Benzobromglucose schmilzt bei 125°—128° (korr.). Sie ist sehr leicht löslich in Aceton, Essigäther, Chloroform, Benzol, Toluol, ziemlich leicht in Äther und Alkohol, ziemlich schwer in Methylalkohol, schwer in Petroläther und Ligroin, so gut wie unlöslich in Wasser.

Tetrabenzoyl-β-methyl-d-glucosid.

$CH_3 . C_6 H_7 O_6 . (C_7 H_5 O)_4$

11 g Benzobromglucose wurden mit 300 ccm Methylalkohol aufgekocht — dabei geht nur ein Teil in Lösung —, die noch warme Flüssigkeit mit 5 g frischem trockenem Silberoxyd versetzt und 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann wurden noch 100 ccm Methylalkohol zugegeben, kurze Zeit am Rückflußkühler gekocht und filtriert. Im Filtrat hatte sich nach 24stündigem Stehen in Eis das Tetrabenzoylmethylglucosid in weißen Nädelchen ausgeschieden, die abfiltriert und im Vakuumexsikkator getrocknet wurden. Der Silberrückstand wurde noch 3mal mit je 400 ccm Methylalkohol ausgezogen, es wurde dazu die Mutterlauge benützt, und durch jedesmaliges Abkühlen weitere Portionen erhalten. Die Gesamtausbeute betrug 7 g oder 69 Proz. der Theorie.

Zur Analyse und optischen Bestimmung wurden 2 g aus 300 ccm Methylalkohol umkristallisiert.

0,1821 g Substanz: 0,4591 g CO_2, 0,0816 g H_2O.

$C_{35} H_{30} O_{10}$ (610,24):	Ber.	C 68,83	H 4,96
	Gef.	C 68,76	H 5,01

Die Drehung wurde in Chloroformlösung bestimmt.

I. 0,2062 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 2,8826 g, $d_4^{19} = 1{,}471$, Drehung bei 19° und Natriumlicht im 1-dm-Rohr 3,24° (± 0,02°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{19} = +30{,}79^\circ \ (\pm 0{,}2^\circ).$$

II. 0,2112 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 2,9839 g, $d_4^{20} = 1{,}468$, Drehung bei 20° für Natriumlicht im 1-dm-Rohr 3,22° (± 0,03°) nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = +30{,}99^\circ \ (\pm 0{,}3^\circ).$$

Der Körper schmilzt bei 160°—162° (korr.). Er ist in Aceton, Chloroform und Essigester sehr leicht löslich, etwas schwerer in Eisessig, Benzol, Toluol, schwer in Methylalkohol und Äthylalkohol, noch schwerer in Äther und so gut wie unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin.

Verseifung des Tetrabenzoyl-β-methyl-d-glucosides zu β-Methyl-d-glucosid.

5 g Natrium wurden in 250 ccm gewöhnlichem Alkohol aufgelöst, 5 g der Benzoylverbindung zugegeben und 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde von dem ausgeschiedenen Natriumbenzoat abfiltriert und im Vakuum möglichst zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 50 ccm Wasser aufgenommen und unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Dabei scheidet sich Benzoesäure und etwas Natriumsulfat ab. Der Niederschlag wurde abgesaugt, das Filtrat, um die Benzoesäure völlig zu entfernen, ausgeäthert, mit Natronlauge genau neutralisiert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde viermal mit je 25 ccm heißem absolutem Alkohol ausgezogen und die vereinigten Filtrate zuerst auf dem Wasserbad, dann bei gewöhnlicher Temperatur bis auf etwa 5 ccm eingedunstet. Dabei schied sich ein Gramm β-Methylglucosid in wasserklaren Täfelchen aus. Aus der Mutterlauge konnten durch völliges Verdunsten noch 0,45 g gewonnen werden. Die Ausbeute betrug also 1,45 g oder 96 Proz. der Theorie.

Das wasserhaltige Glucosid sintert von 96° an und schmilzt bei 110° (korr.). β-Methylglucosid sintert

nach Maquenne[6]) von 96° an und schmilzt bei 108°, nach Königs und Knorr[7]) bei 108°—110°.

Zur Drehungsbestimmung wurde die wässerige Lösung der lufttrocknen Substanz verwandt.

0,1707 g Substanz, Gesamtgewicht der Lösung 1,6994 g, d_4^{20} = 1,030, Drehung im 1 dm-Rohr bei 20° für Natriumlicht 3,27° (± 0,01°) nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -31{,}62^\circ \ (\pm 0{,}1^\circ).$$

van Ekenstein[8]) gibt für die Drehung des β-Methyl-d-glucosides an: — 31,85° und — 32,25°.

Zur Analyse wurden 0,3 g aus 60 ccm Essigester umkristallisiert.

0,1609 g lufttrockne Substanz: 0,2449 g CO_2, 0,1095 g H_2O.

$C_7H_{14}O_6 \cdot {}^1/_2H_2O$ (203,12):	C 41,36	H 7,44
	C 41,51	H 7,62

Durch Emulsin wird das Glucosid kräftig gespalten.

---

[6]) Bull. de la Soc. de Chim. de Paris (3), 33 (1905), 471.

[7]) Ber. 34, 965 (1901).

[8]) Rec. des Trav. chim. des Pays-Bas 13 (1894), 185.

Die vorliegende Arbeit wurde im 1. Chemischen Institut der Universität zu Berlin von November 1909 bis März 1911 auf Anregung und unter Leitung Seiner Exzellenz des Herrn Geheimrats Professors Dr. Emil Fischer ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Seiner Exzellenz meinen ergebensten Dank für seine vielseitige Unterstützung und sein reges Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 10. Juni 1887 wurde ich, Burckhardt Helferich, in Greifswald, als Sohn des o. ö. Professors für Chirurgie an der dortigen Universität Heinrich Helferich und seiner Frau, geb. Burckhardt, geboren. Ich bin evangelischer Konfession. Von Ostern 1894 bis Herbst 1896 erhielt ich Privatunterricht; dann besuchte ich bis Ostern 1899 das humanistische Gymnasium zu Greifswald, danach das humanistische Gymnasium zu Kiel, das ich Ostern 1906 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester 1906 studierte ich Geologie in Lausanne und besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten André, Blanc, Chatelanat, Jaccard, Lugeon und Wilczek. Von Herbst 1906 bis Herbst 1907 diente ich als Einjährig-Freiwilliger bei dem Feldartillerieregiment Nr. 60 in Schwerin i. M. Von Herbst 1907 bis Ostern 1909 studierte ich, als Student der Universität, in München Chemie und arbeitete erst in dem Laboratorium der Technischen Hochschule, dann in dem von Exzellenz von Baeyer geleiteten Laboratorium der Universität. Während dieser Zeit besuchte ich an der Universität die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten v. Baeyer, Brentano, Goebell, v. Groth, Hofmann, Piloty, an der Technischen Hochschule, als Hospitant, die der Herren Ebert, Finsterwalder, Giesenhagen, Hofer, Lipp und Muthmann. Seit Ostern 1909 studierte ich an der Universität Berlin, arbeitete in dem von seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Fischer geleiteten Laboratorium und besuchte Vorlesungen und Übungen bei den Herren Professoren und Dozenten Blasius, Diels, Leuchs, Riehl, Sachs und Wichelhaus.

Das Verbandsexamen bestand ich in München im Februar 1909. Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1909 bis März 1911 angefertigt. Die Promotionsprüfung bestand ich am 18. Mai 1911.